

利用黄钾铁矾类矿物形成过程预处理高浓度含硫废水

马生凤, 王长秋, 鲁安怀, 郭延军, 杨磊

(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 利用黄钾铁矾类矿物形成过程对某高浓度工业含硫废水进行预处理, 除去一定量的 SO_4^{2-} , 使溶液中低价态的硫继续转化成 SO_4^{2-} , 再进行氧化处理。采取二次沉淀除去溶液中更多的 SO_4^{2-} , 大大降低了该水样的 COD 值。通过实验得出沉淀的最佳工艺条件为 pH 值为 2.50~3.20, 氯化铁晶体 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 最佳投入量为 50 g/L。经过两次黄钾铁矾类矿物沉淀过程, 该废水 COD 的去除率达到 85.29%, 结合 H_2O_2 的氧化处理, COD 去除率可达 96%。为高浓度含硫废水进入生化处理前的预处理提供了实验依据。

关键词: 黄钾铁矾类矿物; 含硫废水; COD; 预处理

中图分类号: P578.7⁺ 5; X703

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0547-04

The treatment of high concentrated sulfur wastewater by the process of jarosites deposition

MA Sheng_feng, WANG Chang_qiu, LU An_huai, GUO Yan_jun and YANG Lei

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: High concentrated sulfur waste water from a certain factory in Jiangsu was treated by the process of jarosites deposition. In this paper, a method for treating high concentrated sulfur waste water in the industry is discussed. The experiment utilized the deposition process to remove parts of SO_4^{2-} , caused the continuous transform of low_valence S into SO_4^{2-} and oxidized low_valence S by H_2O_2 . The second deposition could remove more S, thus sharply decreasing the COD of the waste water. According to the experimental results, the optimal operational parameters are confirmed, the pH value is between 2.50 and 3.20, and the optimal FeCl_3 addition amount is 50 g/L. The whole waste water flow needs two deposition processes, which make the disposal rate COD of the waste water up to 85.29%. And the disposal rate COD of the waste water can eventually reach 96% by H_2O_2 oxidation. The results obtained provide fundamental data for practical operation before biochemical treatment.

Key words: jarosites; high concentrated sulfur waste water; COD; pre_treatment

炼油、化工、制药、燃料、制革等行业的生产过程中都会产生大量的含硫废水, 废水中的硫化物有毒性、腐蚀性, 并具臭味, 可对环境造成严重污染。因此, 含硫废水必须加以妥善处理。通常根据含硫废水的来源及浓度的不同采用不同的处理方法, 主要方法有氧化法、中和法、沉淀法、气提法等。其中普通氧化法处理效率不高, 气提法与中和法等生成 SO_2 、 SO_3 、 H_2S 会造成二次污染, 湿式空气氧化法因其运行成本较高且操作困难而难于普遍推广(余政哲等, 2003; 姜峰等, 2004)。

江苏某工厂产生的高浓度含硫废水中还含有大量的 Na^+ 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} , COD 高达 26 000 mg/L, 废水 pH 值为 13.3, 呈碱性, 橙色, 而且低价态的硫和高价 SO_4^{2-} 之间达

到反应平衡: $\text{S}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}^{2-}) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}$ 。如果将高浓度含硫废水直接与其他工业有机废水混合处理, 会增加后续处理的成本和难度, 因此必须对这部分水进行单独预处理。但是采用普通处理方法又很难降低含硫废水的 COD 值。

沉矾法早在 20 世纪 60~70 年代就已经成为成熟的除铁技术(邹学功, 1998), 即在一定的温度、酸度以及有铵或碱金属离子存在的条件下, 让溶液中的三价铁离子形成黄钾铁矾类物质而沉淀下来。这种黄钾铁矾类物质既不溶解于稀酸, 又容易沉淀、洗涤和过滤, 可从浸出溶液中除去铁, 其铁矾沉淀的离子方程式为: $\text{M}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$, 式中 M 代表 NH_4^+ 、碱金属离子。

收稿日期: 2005-05-25; 修订日期: 2005-06-01

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项资助项目(2001CCA02400)

作者简介: 马生凤(1976-), 女, 硕士研究生, 材料及环境矿物学研究方向。

事实上黄钾铁矾类矿物在地表风化带中分布广泛,并稳定存在。它不仅能够固定三价铁,也能固定硫酸根物质。模拟其自然形成过程,对于处理高浓度含硫废水应具有潜在作用。本文提出利用黄钾铁矾类矿物形成过程处理高浓度实际含硫废水新工艺,为处理工程设计提供理论依据与实验参数。

1 实验方法

实验用水样取自江苏某工厂的工业废水,COD为26 000 mg/L,pH值为13.3。主要分析纯试剂有:FeCl₃·6H₂O固体、浓盐酸、30%双氧水和氢氧化钾。测试仪器有:CTL_12型COD化学需氧量测定仪、pHs_2C型数字式酸度计、HJ_6型多头磁力加热搅拌器。物相鉴定采用日本理学(RIGAKU_RA)高功率旋转阳极(1 200 kV)X射线衍射仪,以CuKα辐射分析,扫描区域2θ为2.6°~75.0°,扫描方式8°/min。

取一定量工业含硫废水,加入一定量FeCl₃溶液。FeCl₃为FeCl₃·6H₂O,溶液pH值用0.5 M的KOH溶液调节。不断摇匀,室温下反应6~8 h,过滤得滤液,测其COD值。然后加入30%的双氧水,调节其pH值到3.0,在磁力搅拌器上室温反应1 h后,过滤得滤液,再次测其COD值。过滤获得的沉淀物自然干燥后进行XRD测试分析,鉴定其物相组成。

2 结果与讨论

2.1 pH值对COD去除率的影响

室温下取实际水样100 mL置入一系列250 mL锥形瓶中,分别加入体积为100 mL、浓度为0.5 M的FeCl₃溶液,不断摇匀,测得此时水样的pH值为0.81,然后用KOH溶液调节其pH值到1.50、2.40、2.75、2.84、3.18、3.54。当混合溶液pH值为0.81和1.50时,几乎没有沉淀产生,溶液颜色有所加深。随着溶液pH值增加,溶液变浑浊,静置后有沉淀产生。8 h后过滤,并测其滤液COD值。不同pH值条件下废水中COD去除率如图1所示。

从图1可以看出,pH值在0.8~2.0之间,沉矾处理对废水中COD有一定的去除效果,但是变化不大。pH值在2.5

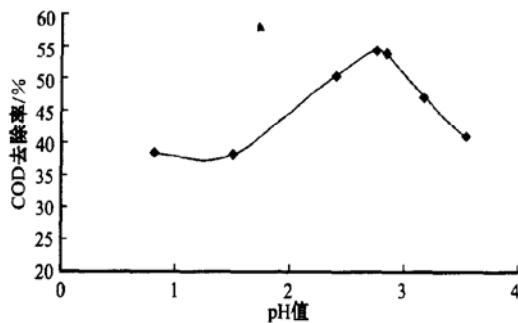


图1 pH值对COD去除率的影响

Fig. 1 Effects of pH value on COD disposal rate

~3.2之间,对COD去除效果较好。主要因为在常温下,pH值在2.5~3.2的范围内,黄钾铁矾类矿物易于沉淀析出,除去一定量的SO₄²⁻,这也与20℃形成黄钾铁矾pH值范围是2.0~3.0、100℃形成黄钾铁矾pH值范围为1~2.3的实验结论一致(陈家镛等,1991)。pH值大于3.2时,Fe³⁺更易生成Fe(OH)₃沉淀,影响SO₄²⁻的去除率,从而影响溶液COD的去除率。pH值为2.75时,COD的去除率达到54.6%。因此,实验中pH值宜控制在2.5~3.2之间。用KOH溶液调节pH值,主要是因为黄钾铁矾较铁矾易于生成,可以作为晶种加快沉矾速度(Dutrizac,1996)。

2.2 FeCl₃用量对COD去除率的影响

室温下,在一系列250 mL的锥形瓶中分别加入该水样100 mL,再分别加入溶解有2.0、2.5、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 g FeCl₃·6H₂O分析纯固体试剂的FeCl₃溶液50 mL,稀盐酸溶液为溶剂,用0.5 M KOH溶液调节其pH值为2.75左右,不断摇匀后,溶液变成浑浊的悬浊液,静置0.5 h后溶液澄清,底部有大量的沉淀产生。8 h后过滤,测澄清溶液的COD分别为:15 756、14 950、13 364、12 376、12 272、12 194、11 908 mg/L。FeCl₃·6H₂O固体试剂的加入量与COD去除率关系如图2所示。

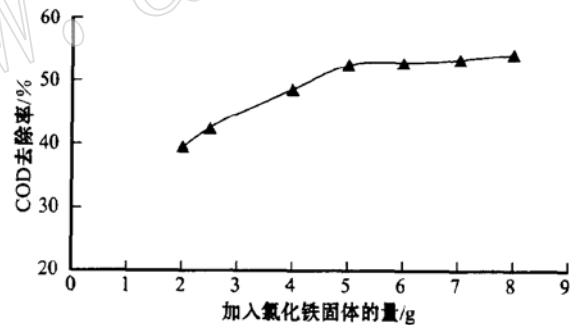


图2 FeCl₃加入量对水样COD去除率的影响

Fig. 2 Effects of quantities of FeCl₃ on the disposal rate of COD

从图2可知,加入FeCl₃·6H₂O固体试剂越多,COD的去除率越高。加入2.0~5.0 g氯化铁晶体,COD的去除率增加趋势较快,而在加入5.0~8.0 g氯化铁晶体时,COD去除率增加趋势较慢。从经济角度考虑,100 mL水样加入5.0 g氯化铁晶体综合效果较好,COD去除率可达到52.4%。当然利用工业级FeCl₃溶液还可降低处理成本。

2.3 二次沉淀对COD去除率的影响

取200 mL工业含硫废水,加入溶解有5.0 g FeCl₃·6H₂O固体试剂的FeCl₃溶液50 mL(由pH值小于1的稀HCl溶液和分析纯FeCl₃·6H₂O固体试剂配制),溶液pH值用0.5 M KOH溶液调节至2.50~3.20。不断摇匀,室温下反应6~8 h,过滤得滤液,测其COD值。接着按1/20体积比加入浓度为30%的双氧水,调节其pH值到3.0,在磁力搅拌器上反应1 h后,再次过滤,测滤液COD值。

二次加入溶解有 5.0 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体试剂的 FeCl_3 溶液 50 mL, 反应 6~8 h, 过滤后测滤液 COD 值, 然后按 1/40 的体积比加入双氧水, 二次氧化反应 1 h 后, 测水样 COD 浓度。

原工业废水中 COD 值高达 26 000 mg/L, 经过二次沉淀与氧化处理, COD 值可快速下降到 1 000 mg/L 左右, 具体如表 1 所示。从表 1 可以看出, 一次沉淀不能达到实验目的, 两次沉淀的效果比较好。该水样经过两次沉淀, 结合两次氧化后 COD 从 26 000 mg/L 降到 1 000 mg/L 左右, 去除率可以达到 96.15%, 大大的降低了该水样后续处理的难度。

表 1 二次沉淀处理废水中 COD 浓度降低效果

Table 1 The disposal rate of COD after deposition and oxidation

	第一次沉淀	第一次氧化	第二次沉淀	第二次氧化
反应时间/h	8	1	8	1
COD 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	15 028	8 023	3 825	1 001
COD 去除率/%	42.20	69.14	85.29	96.15

除硫实验中沉淀与氧化反应过程是相互影响的。第一次沉淀后未反应完的 Fe^{3+} 对其后的 H_2O_2 氧化反应可起到催化作用(彭天杰, 1985), 缩短双氧水的氧化处理时间。在 $\text{pH}=3.0$ 、 Fe^{3+} 作催化剂的条件下, H_2O_2 对 COD 的去除率最高, 反应时间缩短。较高浓度的铁离子有利于提高反应速率; 较低浓度的铁离子将延缓过氧化氢的分解率, 延长反应时间, 但有利于有机分子的进一步降解(鲁军, 1994)。所以, 沉矾后氧化处理时 pH 值最好调节到 3.0, 而且是先沉矾后加 H_2O_2 氧化。 H_2O_2 具有较强的氧化作用, 加速了溶液中 $\text{S}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}^{2-}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ 的反应, 使得低价硫的浓度减小, SO_4^{2-} 浓度增大, 有利于下一步的沉矾作用, 从而达到降低溶液 COD 的目的。

2.4 除硫过程沉淀物相鉴定

将沉矾处理后得到的沉淀在室温下干燥后, 做 XRD 分析, 其 XRD 图见图 3。沉淀的主要成分为钠铁矾 $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, 还有水合氢离子铁矾 $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 。

本实验利用黄钾铁矾除铁的原理, 在含有高浓度 Na^+ 、 SO_4^{2-} 的溶液中, 引进适量的 Fe^{3+} , 使得溶液中的 Na^+ 、 SO_4^{2-} 以钠铁矾的形式沉淀下来, 其离子方程式为: $\text{Na}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$ 。水样中含有高浓度的 Na^+ 、 SO_4^{2-} , 高浓度的 SO_4^{2-} 使低价的 $\text{S}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}^{2-})$ 与 SO_4^{2-} 之间的转化达到平衡, 导致溶液的 COD 值很难降下来。所以在该水样中加入 FeCl_3 溶液引进 Fe^{3+} , 可在最佳条件下形成钠铁矾胶状物, 最后沉淀下来。溶液中 SO_4^{2-} 浓度的减小使低价态的 $\text{S}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}^{2-})$ 继续转化为 SO_4^{2-} 。 FeCl_3 的加入既降低了水样的 COD 值, 同时又将水体中的硫以矾固体的形式沉淀下来, 为硫的回收奠定基础。

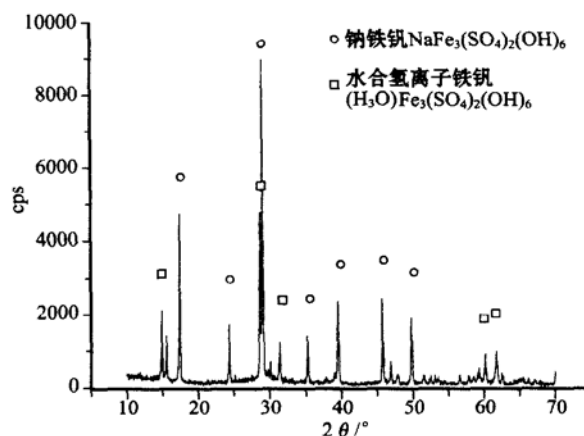


图 3 沉淀的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of deposition

3 结论

(1) 室温下黄钾铁矾类矿物的沉淀过程中, pH 值控制在 2.50~3.20 之间, COD 的去除率可以达到 50% 以上。采用黄钾铁矾类矿物沉淀与 H_2O_2 的氧化处理相结合的预处理方法, 实验效果更佳。

(2) 经两次黄钾铁矾类矿物沉淀处理, COD 去除率可达到 85.29%, 结合二次 H_2O_2 的氧化处理, COD 可从 26 000 mg/L 降到 1 001 mg/L, 去除率可高达 96.15%。

(3) 利用黄钾铁矾类矿物的形成过程对成分复杂的高浓度含硫废水进行预处理, 可取得降低 COD 浓度的良好效果, 为同类工业废水预处理提供矿物学新方法。

References

- Chen Jiayong, Yu Shuqiu and Wu Zhichun. 1991. Separation and Application of Iron in Hydrometallurgy Industry[M]. Metallurgy Industry Press, Beijing, 93~103(in Chinese).
- Dutrizac J E. 1996. The effect of seeding on the rate of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite[J]. Hydrometallurgy, 42 (3) 293~312.
- Li Gaiyun, Lu Anhuai, Gao Xiang, et al. 2003. An investigation into the oxidation and degradation of phenol in water by natural cryptomelane[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(4), 365~368(in Chinese with English abstract).
- Lu Jun, Gilbert E and Eberle S H. 1994. Treatment of Wastewater Containing Phenol by Catalytic Oxidation Combined with Hydrogen Peroxide and Ferric Ion[J]. Shanghai Environmental Sciences, 13 (7): 16~19 (in Chinese with English abstract).
- Laurie S. 1999. Balistrieri Assessing the influence of reacting pyrite and carbonate minerals on the geochemistry of drainage in the Coeur d'Alene Mining District[J]. Environ. Sci Technol., 33: 3347~3353.

- Jiang Feng, Pan Yongliang, Liang Rui, *et al.* 2004. Treatment of sulfur-bearing wastewater and its investigation progression[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 30(5): 68~ 71 (in Chinese with English abstract).
- Peng Tianjie. 1985. Technology Enchiridion Fathering Industry Pollution[M]. Publishing Company of Science and Technology in Sichuan, 231(in Chinese).
- Wang Pu, Pan Zhaolu and Weng Lingbao. 1987. Systematic Mineralogy (volume 3)[M]. Beijing: Geological Press House (in Chinese).
- Yu Zhengzhe, Sun Dezhi, Duan Xiaodong, *et al.* 2003. Study on treatment of sulfur wastewater based on oxidation of photochemical catalysis[J]. Journal of Harbin University of Commerce Natural Sciences Edition, 19(1): 69~ 71(in Chinese with English abstract).
- Zou Xuegong. 1998. Theory analysis of removing iron by jarosite[J]. Metallurgy Publication, (6): 18~ 20 (in Chinese).
- 北京:冶金工业出版社, 93~ 103.
- 姜峰, 潘永亮, 梁瑞, 等. 2004. 含硫废水的处理与研究进展[J]. 兰州理工大学学报. 30(5): 68~ 71.
- 李改云, 鲁安怀, 饶竹. 2003. 天然锰钾矿氧化降解水体中苯酚机理研究[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 365~ 368.
- 鲁军, Gilbert E, Eberle S H. 1994. 过氧化氢加 Fe^{3+} 作催化剂处理含酚废水的研究[J]. 上海环境科学, 13(7): 16~ 19.
- 彭天杰. 1985. 工业污染治理技术手册[M]. 四川科技出版社, 231.
- 王濮, 潘兆棹, 翁玲宝. 1987. 系统矿物学(下册)[M]. 北京:地质出版社.
- 余政哲, 孙德智, 段晓东, 等. 2003. 光化学催化氧化法处理含硫废水的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 19(1): 69~ 71.
- 邹学功. 1998. 黄钾铁矾除铁的理论分析[J]. 冶金丛刊, (6): 18~ 20.

附中文参考文献

陈家镛, 于淑秋, 伍志春. 1991. 湿法冶金中铁的分离与应用[M].

第19届国际矿物学大会简讯

第19届国际矿物学大会(19th IMA)将于2006年7月23日至28日在日本神户召开。会议第二轮通知已发出,具体内容也可访问网站:<http://www.congre.co.jp/ima2006/>。

会议组织者鼓励每位与会者提交矿物学、岩石学和地球化学相关领域的论文用于宣讲或展示。网上已经开始接受摘要提交,作者必须在2006年2月28日前通过IMA2006网站提交摘要。

在线注册已经从2005年10月1日开始,优惠预付注册必须在2006年2月28前完成。

鲁安怀 供稿